

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-229210

(P2002-229210A)

(43)公開日 平成14年8月14日(2002.8.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	2 H 0 9 6
C 0 8 L 25/00		C 0 8 L 25/00	4 J 0 0 2
G 0 3 F 7/40		G 0 3 F 7/40	5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 1
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 29 頁)			

(21)出願番号 特願2001-29753(P2001-29753)

(22)出願日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 丹 史郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72)発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】半導体デバイスの製造において、通常のパターン形成においても十分な解像力と耐熱を示し、かつ、適切なフローベーク温度のみでパターン寸法を小さくすることが可能であり、フロー速度も適切でありフロー量が制御し易く矩形なプロファイルを有するレジスト材料を提供する。

【解決手段】(ア)酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増加する酸分解性樹脂と(イ)光酸発生剤とを含有し、前記(ア)の樹脂が、酸分解の前後のガラス転移点について、以下に示す特性を満足する樹脂Aと樹脂Bとからなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

酸分解前： 樹脂Aのガラス転移点>樹脂Bのガラス転移点

酸分解後： 樹脂Aのガラス転移点<樹脂Bのガラス転移点

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (ア) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増加する酸分解性樹脂と (イ) 光酸発生剤とを含有し、前記 (ア) の樹脂が、酸分解の前後のガラス転移点について、以下に示す特性を満足する樹脂 A と樹脂 B とからなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

酸分解前： 樹脂 A のガラス転移点 > 樹脂 B のガラス転移点

酸分解後： 樹脂 A のガラス転移点 < 樹脂 B のガラス転移点

【請求項 2】 (ア) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増加する酸分解性樹脂と (イ) 光酸発生剤とを含有し、前記 (ア) の樹脂が、酸分解の前後のガラス転移点について、以下に示す特性を満足する樹脂 A と樹脂 B とからなることを特徴とするサーマルフロー用ポジ型レジスト組成物。

酸分解前： 樹脂 A のガラス転移点 > 樹脂 B のガラス転移点

酸分解後： 樹脂 A のガラス転移点 < 樹脂 B のガラス転移点

【請求項 3】 半導体基板上に、請求項 1 または 2 に記載のポジ型レジスト組成物によりフォトリソ膜を形成した後、300nm以下の波長の放射線によりパターン露光、加熱処理、現像処理を順次行い所望よりやや大きなパターンを形成し、この半導体基板を120～160℃に加熱し、レジストを熱変形させることで所望のサイズのパターンを形成するパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体製造用の化学増幅型ポジレジスト組成物に係わり、特にサーマルフロー用化学増幅型ポジレジストであって、コンタクトホール形成用レジスト及びそのパターン形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 これまで光 (g 線、i 線、KrFエキシマレーザー光) による縮小投影露光法が利用されている。一般に、レンズの解像度 R は、Rayleighの理論式により、以下の式で表される。

$$R = k[\lambda / (N.A.)]$$

ここで、 $\lambda$  は露光波長、N.A. はレンズの開口数 (Numerical Aperture) で、ウエハーに対して入射する開き角度を  $\theta$  とした場合、 $N.A. = \sin \theta$  である。k はレジストにより異なった値を示し、レジストの性能を示す特性パラメータとして使われることも多い。i 線用レジストまでの経験ではレジストを改良しても 0.5 程度までしか小さくならない。解像度を高めるということは、上記式から明らかなように、R を小さくすることであり、そのためには N.A. を大きくするか、 $\lambda$  を小さくするが、

k を小さくことが必要である。ところが、現在では N.A. も 0.7 に迫る値まで大きくなり、k も 0.5 という限界に到達している。波長を更に短くする観点から KrFエキシマレーザー光の 248nm から ArFエキシマレーザー光の 193nm さらには F2エキシマレーザー光の 157nm が検討されているが、実際の半導体製造に使用できるレジスト材料や装置の開発が遅れているため従来の露光装置で更に微細なパターンを形成できるレジスト材料やパターン形成方法が望まれていた。

【0003】 上記方法に対応する技術として、特開平 6-37071 号で開示されている真空中で紫外線 (UV) を照射しながらウエハーを加熱 (フローベーク) して、レジスト形状を変化 (フロー) させて、レジストパターンの寸法を小さくすることができる半導体装置のコンタクトホール径の調整方法は有望であるが、それに適したレジスト材料の開発が不十分であった。また、真空中で UV 照射しながらウエハーをフローベークするというプロセスは煩雑であるため、空気中のフローベークのみで同じ効果が得られるレジスト材料が望まれていた。しかしこれまで知られているレジスト材料に対してフローベークプロセスを適用すると、フロー速度が速くホールサイズの制御し難いという問題や、実用的なフロー温度 (150℃以下) でも十分フローしない等の問題があった。また、特開 2000-137329 号にはマロン酸エステル基をポリマー骨格に有する重合体と、この重合体のガラス転移点以下で熱分解されて分子間相互作用を増やす重合体との混合物が開示されているが、フロー後の形状が矩形でなく、また、耐熱性が問題となっていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は通常のパターン形成方法においても十分な解像力と高い耐熱性を示すレジスト組成物、及びフローベークのみでパターン寸法を小さくすることに適したレジスト材料とそのパターン形成方法を提供することを目的とする。本発明によれば、通常のパターン形成においても十分な解像力と耐熱を示し、かつ、適切なフローベーク温度のみでパターン寸法を小さくすることが可能であり、フロー速度も適切でありフロー量が制御し易く矩形なプロファイルを有するレジスト材料が提供される。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、下記構成を有する材料を使用することにより、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

【0006】 (1) (ア) 酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増加する酸分解性樹脂と (イ) 光酸発生剤とを少なくとも含み、前記 (ア) の樹脂が、酸分解の前後のガラス転移点について、以下に示す特性を満足する樹脂 A と樹脂 B とからなることを特徴とするポジ

型レジスト組成物。

酸分解前： 樹脂Aのガラス転移点>樹脂Bのガラス転移点

酸分解後： 樹脂Aのガラス転移点<樹脂Bのガラス転移点

【0007】(2)上記(1)の構成のサーマルフロー用ポジ型レジスト組成物。

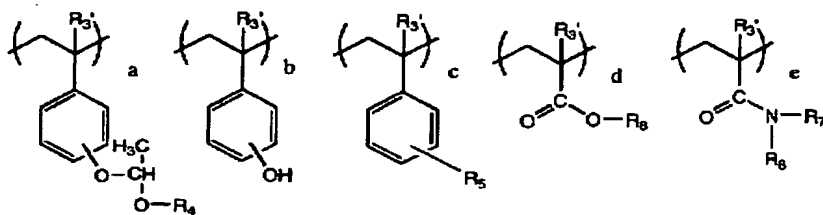
(3)半導体基板上に、上記(1)のポジ型レジスト組成物によりフォトリソ膜を形成した後、300nm以下の波長の放射線によりパターン露光、加熱処理、現像処理を順次行い所望よりやや大きなパターンを形成し、この半導体基板を120～160℃に加熱し、レジストを熱変形させることで所望のサイズのパターンを形成するパターン形成方法。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する各成分について詳細に説明する。

〔1〕酸分解性樹脂

酸の作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増加する樹脂としては、樹脂が有するアルカリ可溶性基を酸分解性基により保護することにより得られる。アルカリ可溶性基としてはフェノール性水酸基、カルボン酸基が好ましい。アルカリ可溶性基の保護基としては、アセタール基、ケタール基、アセタールエステル基、*t*-ブチルエステル基、*t*-ブトキシカルボニル基などが好ましく、更に、脂環3級エステル基なども好ましい。これらの中で、アセタール基、*t*-ブチルエステル基がより好ましく、アセタール基が特に感度、露光後の引き置き時間に対する感度変動、寸法変動の安定性(PED)の観\*



(E)

【0012】 $R_3'$ はそれぞれ独立して水素原子、メチル基を表し、複数の $R_3'$ の各々は同じでも異なっても良い。 $R_4$ は、置換基を有していてもよい、直鎖、分岐、または環状の炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよい、炭素数6～18の芳香族基、もしくは、置換基を有していてもよい、炭素数7～18のアラルキル基を示す。

【0013】直鎖、分岐または環状の炭素数1～12個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-アダマンチルエチル基などがあげ

\*点から好ましい。また、露光光源がArFの場合にはフェノール骨格の吸収が高いため、*t*-ブチルエステル基やカルボキシ基のアセタールエステルなどが好ましい。

【0009】特に、KrFエキシマレーザー及び電子線露光に好適な酸分解性基を導入する幹ポリマーとしては、ヒドロキシスチレン類が好ましく、このヒドロキシスチレン類と*t*-ブチルアクリレートもしくは*t*-ブチルメタクリレート等の酸分解性の(メタ)アクリレートとの共重合体を用いることもできる。また、幹ポリマーのアルカリ溶解性を調整する目的で非酸分解性基を導入することもできる。導入の方法としては、スチレン類、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸アミド類との共重合による方法またはヒドロキシスチレン類の水酸基を非酸分解性の置換基で保護する方法が好ましい。非酸分解性の置換基としてはアセチル基、メシル基、トルエンシルホニル基及びイソプロポキシ基等が好ましいがこの限りではない。更に異なる酸分解性を示す他の酸分解基、例えば*t*-ブトキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基などを同一の主鎖中に共存させることも感度、プロファイルの調節が可能となり好ましい。

【0010】好ましいKrFエキシマレーザー露光及び電子線照射に好適な酸分解性樹脂の一般式(E)を以下に示す。

【0011】

【化1】

られる。 $R_4$ としてのアルキル基は、更に置換基を有していてもよい。このような置換基としては、水酸基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、エステル基、アルコキシ基、ヘテロ原子を含んでも良いシクロアルキル基、アリールオキシ基、スルホニル基を有する置換基などがあげられる。ここで、カルボニル基としては、アルキル置換カルボニル基(アルキル基に結合したカルボニル基)、芳香族置換カルボニル基(芳香族基に結合したカルボニル基)が好ましく、エステル基としてはアルキル置換エステル基(アルキル基に結合したエステル基)、芳香族置換エステル基(芳香族基に結合したエステル基)が好ましい。アルコキシ基としては、メト

キシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*t*-ブトキシ基等が好ましい。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、アダマンチル基、シクロペンチル基、シクロプロピル基等があげられ、ヘテロ原子を含むものとしては、オキソラニル基などがあげられる。アリールオキシ基としては、フェノキシ基等があげられ、このアリール基には置換基を有してもよい。スルホニル基を有する置換基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等のアルキルスルホニル基、フェニルスルホニル基等のアリールスルホニル基等があげられる。

【0014】 $R_4$ の芳香族基としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナンスレン環から誘導される基があげられる。これら芳香族基の環上には、 $R_4$ としてのアルキル基が有してもよい置換基として記載したものを置換基として有することができる。 $R_4$ のアラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基、ベンズヒドリル基、ナフチルメチル基などがあげられる。これらのアラルキル基は、 $R_4$ としてのアルキル基が有してもよい置換基として記載したものを置換基として有することができる。

【0015】 $R_5$ は水素原子または、直鎖、分岐の炭素数1~4のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基等）、直鎖、分岐の炭素数1~4のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等）、アセチルオキシ基、メシルオキシ基、トシルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルメトキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基又はテトラヒドロピラニルオキシ基を表すが、*t*-ブチル基、アセチル基、イソプロポキシ基、テトラヒドロフラニルオキシ基がより好ましい。 $R_5$ は水素原子または、直鎖、分岐もしくは環状の炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~12個の置換基を有していても良い芳香族基、又は炭素数7~18個の置換基を有していても良いアラルキル基であり、好ましくは、*t*-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基などである。

【0016】 $R_7$ 及び $R_8$ は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素数1~8個のアルキル基、炭素数6~12個の芳香族基または炭素数7~18個の置換基を有していても良いアラルキル基を表す。これらは、置換基を有していても良い。 $R_6$ ~ $R_8$ としてのアルキル基、芳香族基、アラルキル基の具体例は、前記の $R_4$ の具体例の中で上記炭素数の範囲に入るものを挙げることができる。

【0017】本発明では、酸分解性樹脂を2種以上混合することが必須であり、更にこれら2種の樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )についての特定の関係を満足する必要がある。各々の酸分解性樹脂は、分子量、分子量分布及び酸分解性保護基及び非酸分解性基の種類や導入量、更

に共重合成分により、異なるガラス転移温度を有している。また、酸分解性樹脂は、酸の作用でその保護基が分解除去されることで、フェノール性水酸基やカルボキシル基などを生じ、ガラス転移温度が上昇する。

【0018】本発明では上記2種の酸分解性樹脂A及びBにおいて、酸分解前の樹脂Aのガラス転移点を $T_g$ (A1)、酸分解後の樹脂Aのガラス転移点を $T_g$ (A2)、酸分解前の樹脂Bのガラス転移点を $T_g$ (B1)、及び、酸分解後の樹脂Bのガラス転移点を $T_g$ (B2)とすると、図1に示すように、 $T_g$ (A1) >  $T_g$ (B1)であり、かつ $T_g$ (A2) <  $T_g$ (B2)を満たすことが必要である。

【0019】樹脂Aの酸分解後のガラス転移点 $T_g$ (A2)を樹脂Bの酸分解後のガラス転移点 $T_g$ (B2)より低くするためには、酸分解性基を導入する前の前駆体樹脂の分子量を樹脂Bより小さいものを用いたり、非酸分解性基の導入やガラス転移点の低いモノマーの共重合などが有効である。同じ非酸分解性基を導入する場合は、導入量を多くすることで樹脂Bより低いガラス転移点とすることも可能である。導入量が同じ場合は長鎖アルキルなどの $T_g$ 低減効果の高い基を用いることが有効である。樹脂Bの酸分解前のガラス転移点 $T_g$ (B1)を樹脂Aの酸分解前のガラス転移点(A1)より低くするためには、酸分解性基の導入量を多くするか、導入する酸分解性基を長鎖アルキル基やバルキーな置換基を有する酸分解性基を用いることが有効である。樹脂の合成は、該当するモノマーを溶剤の存在下若しくは塊状で通常のラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などによりポリマー化し、必要に応じ酸分解性基を高分子反応で導入することが可能である。また、酸分解性基を有するモノマーを単独若しくは他の重合性モノマーと共重合することでも得ることができる。

【0020】また、 $T_g$ (A1)は、 $T_g$ (B1)より、5~60℃高いことが好ましく、10~50℃高いことがより好ましい。 $T_g$ (A2)は、 $T_g$ (A1)より、10~70℃高いことが好ましく、15~50℃高いことがより好ましい。 $T_g$ (B2)は、 $T_g$ (A2)より、5~70℃高いことが好ましく、10~50℃高いことがより好ましい。

【0021】 $T_g$ は示唆走査熱量計(DSC)を用いて測定できる。酸分解後の $T_g$ は酸分解性基ポリマーを適当な溶剤に溶解し、塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸を添加し、水の存在下で加熱することで、保護基を除去し、水沈殿などにより溶剤を除いて、固形、粉体化、乾燥することで得ることができる。高分子反応で酸分解性基を導入する際は、反応前のポリマーの $T_g$ を測定すればよい。

【0022】樹脂A及び樹脂Bの混合割合は、一般的に、重量比で10:90~90:10、好ましくは20:80~80:20、より好ましくは30:70~7

0:30である。

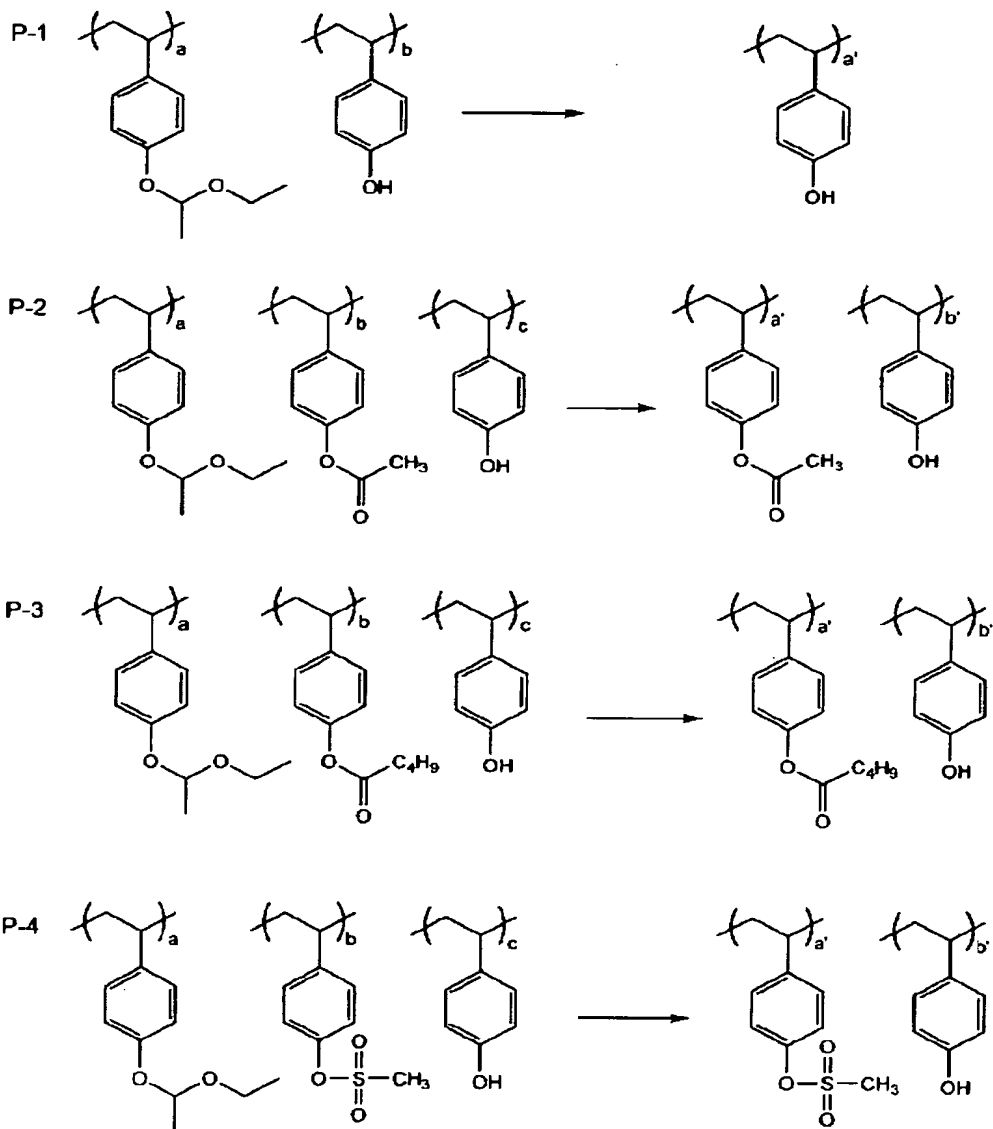
【0023】本発明で使用する酸分解性樹脂は、上記の樹脂A及び樹脂B以外の他の酸分解性樹脂を含んでもよいが、酸分解性樹脂中での樹脂A及び樹脂Bの総量は一般的には10～100重量%、好ましくは30～100重量%、より好ましくは50～100重量%であ\*

＊る。

【0024】以下に、樹脂の具体例を挙げ、酸分解前後の樹脂の構造、組成、分子量、ガラス転移点を示す。

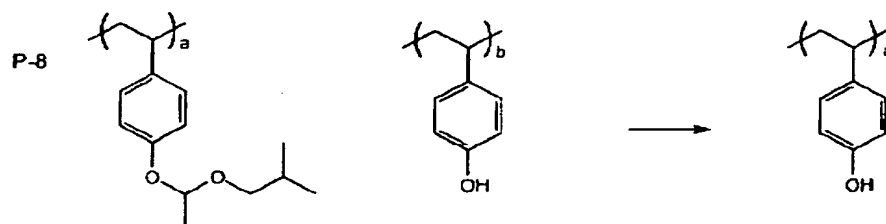
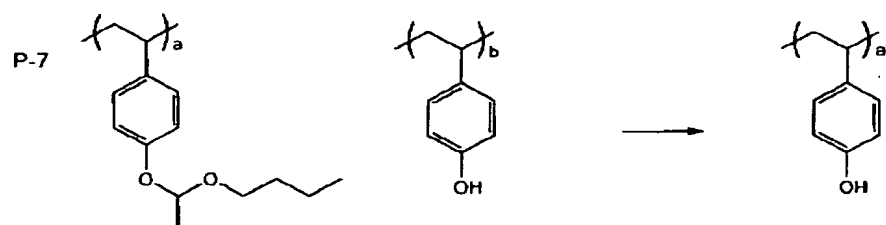
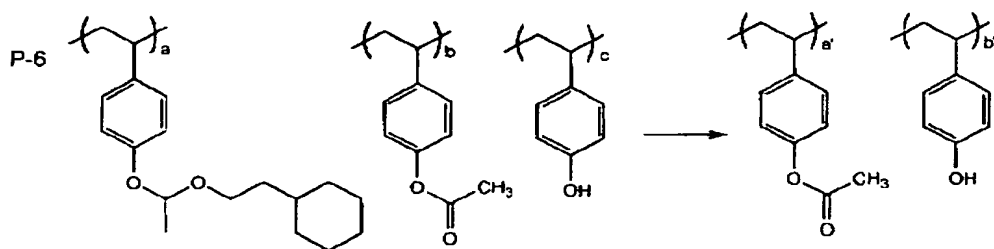
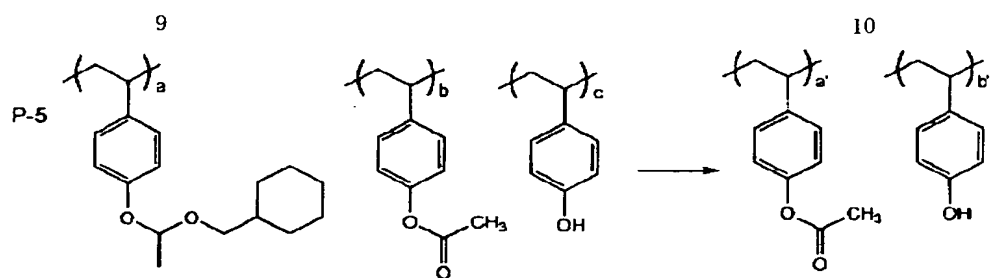
【0025】

【化2】



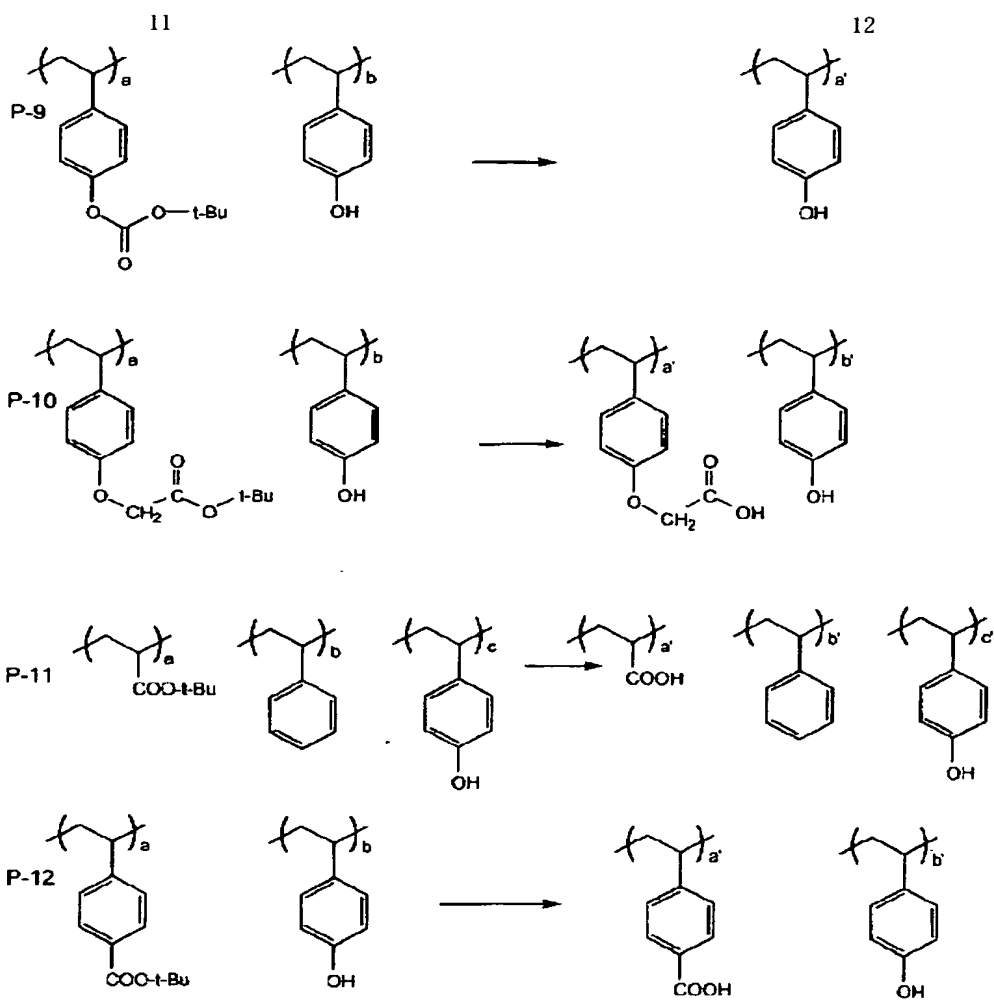
【0026】

40 【化3】



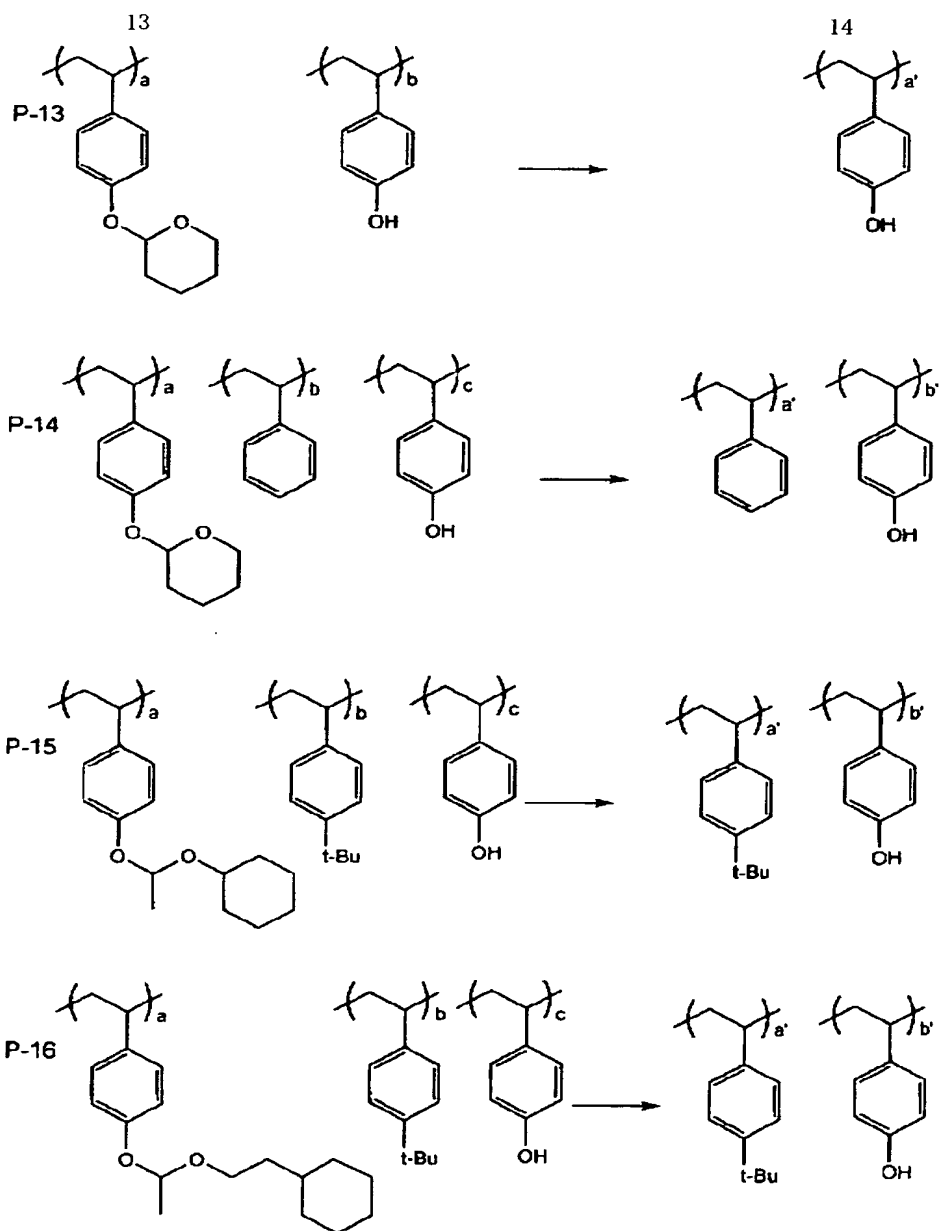
【0027】

【化4】

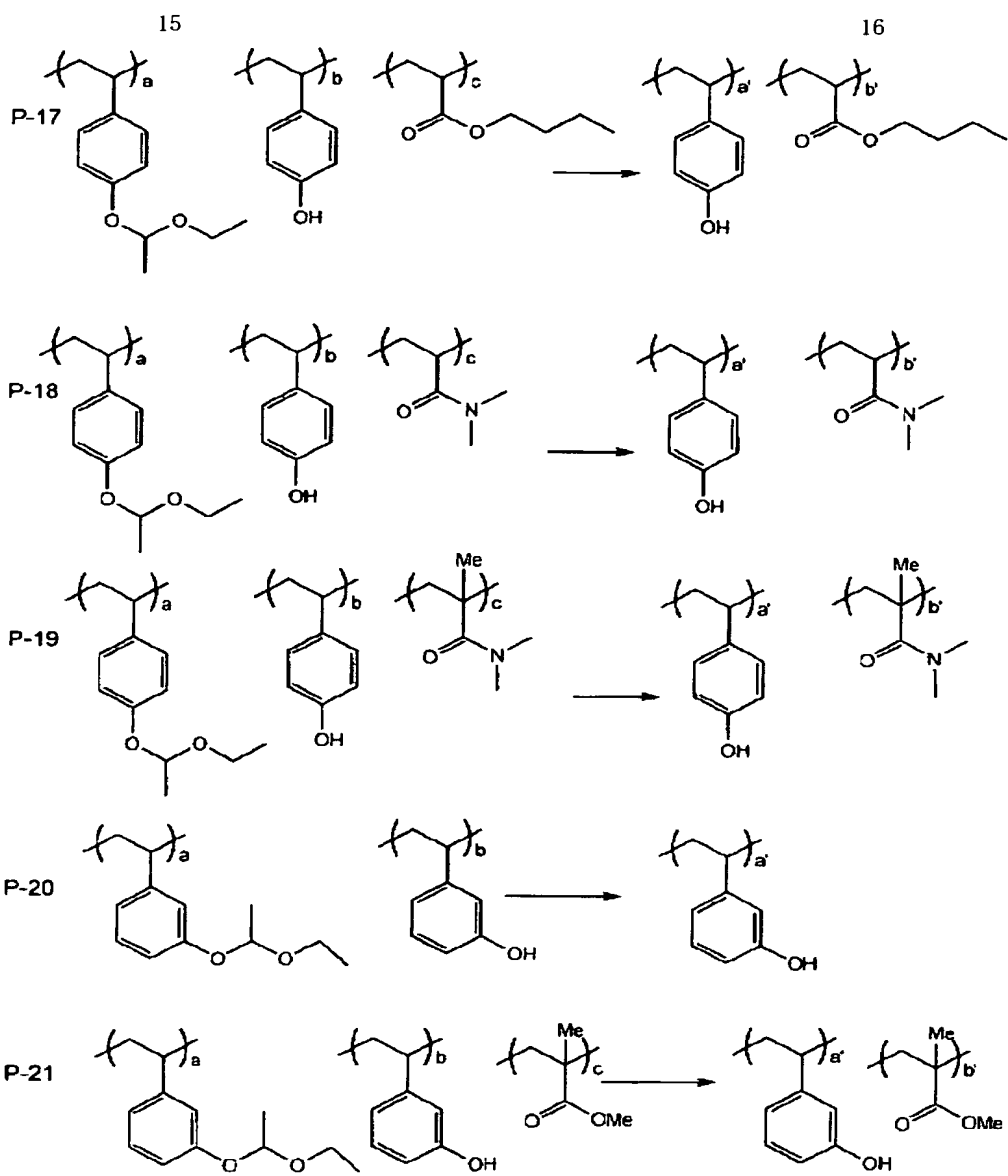


【0028】

【化5】







【0030】

【表1】

表1 酸分解性ポリマーの組成比とガラス転移点

ポリマー	酸分解前					酸分解後				
	a	b	c	Mw	Tg	a'	b'	c'	Mw	Tg
P-1	40	70	--	11200	97	100	--	--	10300	183
P-2	20	15	65	16900	111	15	85	--	16800	148
P-3	35	15	50	8600	93	15	85	--	8600	132
P-4	40	5	55	21500	102	5	95	--	20800	171
P-5	15	20	65	3820	100	20	80	--	3650	117
P-6	20	10	70	17400	108	10	90	--	16800	149
P-7	30	70	--	12200	94	100	--	--	11100	184
P-8	35	65	--	6840	92	100	--	--	6660	172
P-9	30	70	--	8970	121	100	--	--	8550	175
P-10	50	50	--	17500	94	50	50	--	16300	141
P-11	20	10	70	14100	142	20	10	70	13700	158
P-12	35	65	--	31500	139	35	65	--	29700	188
P-13	40	60	--	3650	87	100	--	--	3410	161
P-14	25	10	65	12800	109	10	90	--	11600	158
P-15	25	10	65	24200	118	10	90	--	23500	160
P-16	25	10	65	22600	127	10	90	--	21300	157
P-17	20	60	20	13900	87	80	20	--	12700	136
P-18	15	65	20	8020	108	80	20	--	7500	141
P-19	25	65	10	5850	112	90	10	--	5730	148
P-20	25	75	--	12400	114	100	--	--	11800	152
P-21	20	60	20	14400	108	80	20	--	13600	141

【0031】本発明に係わる樹脂の組み合わせの例としては、例えば上記表1中のP-1に対してはP-5、P-4、P-1 20  
8、P-21、P-6、P-14、P-2、P-19、P-20、P-15、P-9、P-16、P-11などとの組み合わせが、P-4に対しては、P-18、P-21、P-6、P-14、P-2、P-19、P-20、P-15、P-16、P-11などとの組み合わせが、P-7に対してはP-5、P-1、P-4、P-18、P-21、P-6、P-14、P-2、P-19、P-20、P-15、P-9、P-16、P-12、P-11などとの組み合わせが、P-8に対してはP-3、P-10、P-5、P-18、P-21、P-6、P-14、P-2、P-19、P-20、P-15、P-16、P-11などとの組み合わせが、P-13に対しては、P-3、P-10、P-5、P-18、P-21、P-6、P-14、P-2、P-19、P-20、P-16、P-11などとの組み合わせが、P-17に対してはP-3、P-5などとの組み合わせがP-9に対しては、P-16、P-11などとの組み合わせがP-14に対してはP-2、P-19、P-20などとの組み合わせが、それぞれ好ましい組み合わせである。

【0032】前記樹脂A及びBの各々の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算分子量（Mw）として、好ましくは、2、000～200、000であり、4、000～50、000がより好ましく、7、000～30、000が特に好ましい。分子量が200、000を越える 40  
と溶解性が劣り解像力が低下し、分子量が2、000より少ないと膜べりをおこす傾向にある。また、分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）の狭い（1.03～1.40）樹脂は解像力の観点から好適に用いられる。

#### 【0033】〔2〕光酸発生剤

本発明で用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤：電子線で酸を発生する化合物も含む）としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色 50

剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくはg線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、F2エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線あるいはイオンビームなどにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜選択して用いることができる。

【0034】また、その他の本発明に用いられる光酸発生剤としては、たとえばジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化物、o-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネイト等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物を樹脂の主鎖又は側鎖に導入した化合物を用いることができる。

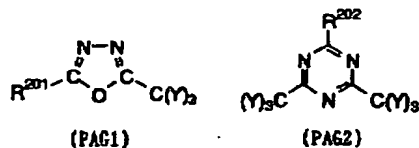
【0035】さらにV.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A.Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0036】上記酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式（PAG1）で表されるオキサゾール誘導体又は一般式（PAG2）で表されるS-トリアジン誘導体。

#### 【0037】

【化7】

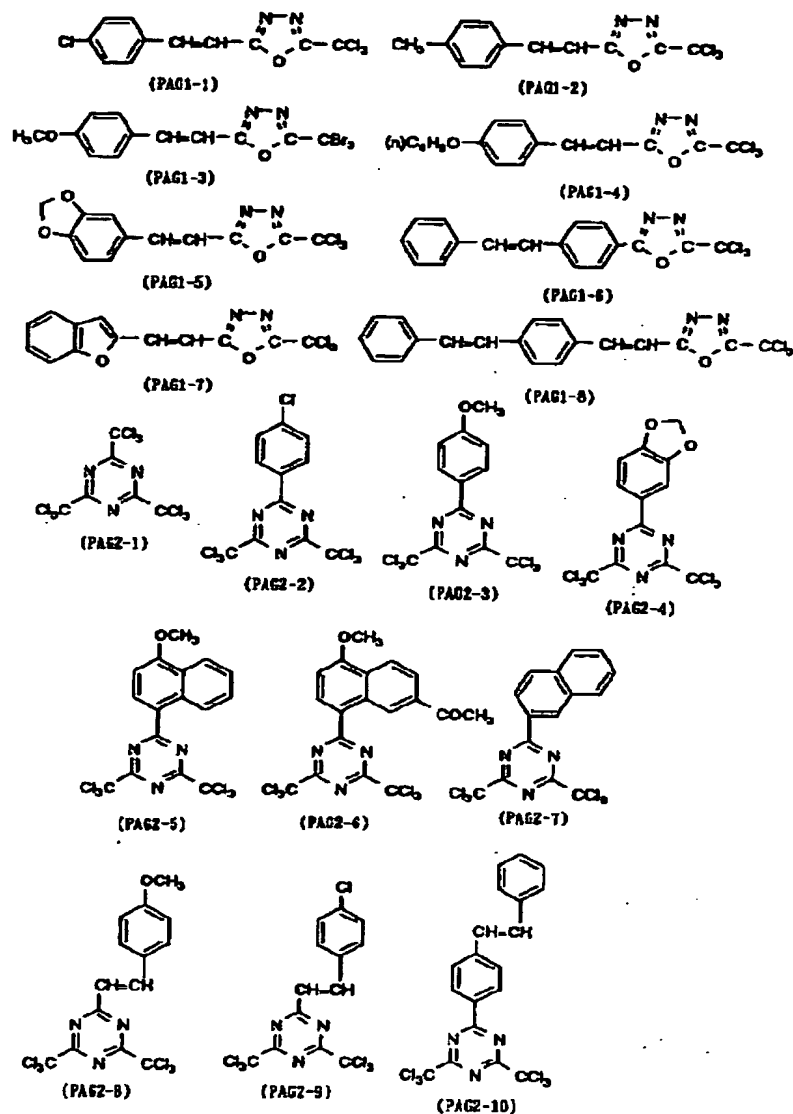


【0038】式中、R<sup>201</sup>は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R<sup>202</sup>は置換もしくは未置換の \*

\*アリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)<sub>3</sub>をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0039】

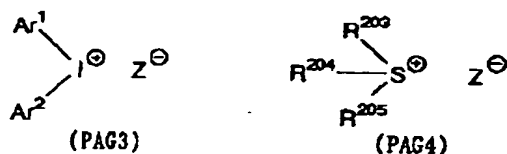
【化8】



【0040】(2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0041】

【化9】



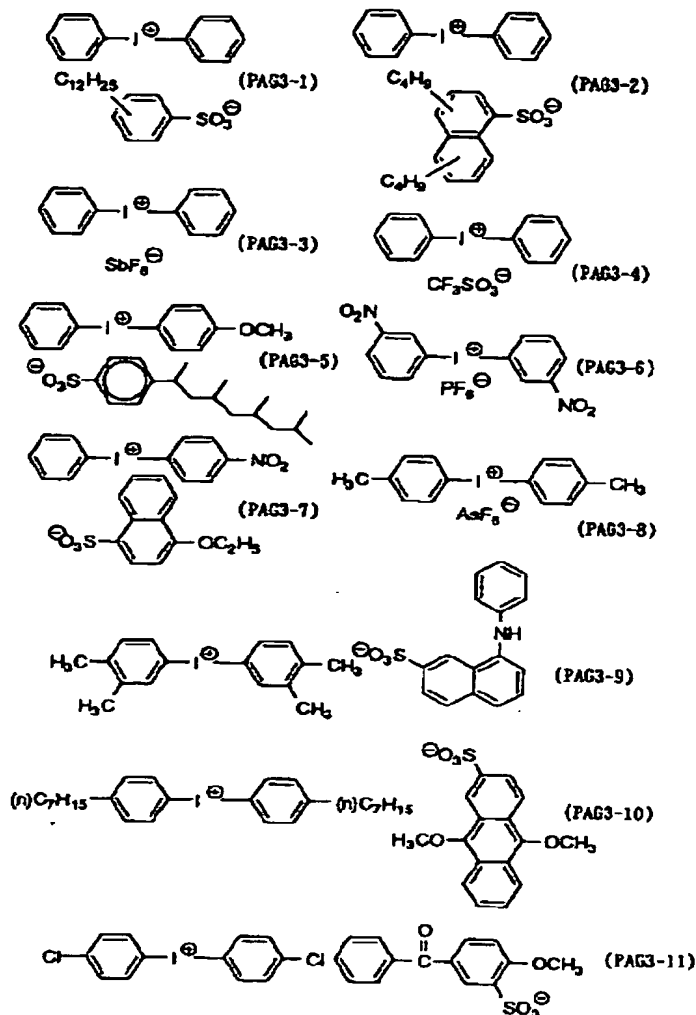
【0042】ここで式 Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>は、各々独立に、置

換もしくは未置換のアリール基を示す。R<sup>203</sup>、R<sup>204</sup>、R<sup>205</sup>は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。

【0043】Z<sup>-</sup>は、対アニオンを示し、例えば B F<sub>4</sub><sup>-</sup>、A s F<sub>6</sub><sup>-</sup>、P F<sub>6</sub><sup>-</sup>、S b F<sub>6</sub><sup>-</sup>、S i F<sub>6</sub><sup>2-</sup>、C l O<sub>4</sub><sup>-</sup>、C F<sub>3</sub>S O<sub>3</sub><sup>-</sup>等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0044】また $R^{203}$ 、 $R^{204}$ 、 $R^{205}$ のうちの2つ及び $Ar^1$ 、 $Ar^2$ はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

【0045】具体例としては以下に示す化合物が挙げら\*



\*れるが、これらに限定されるものではない。

【0046】

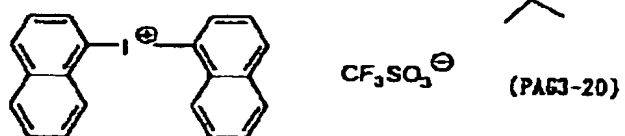
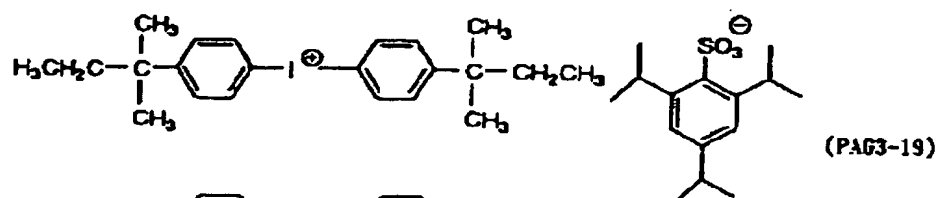
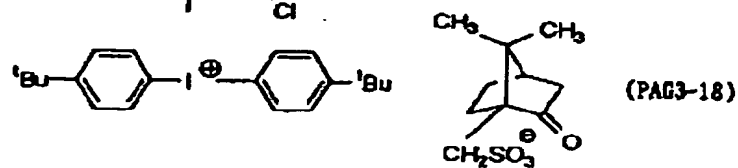
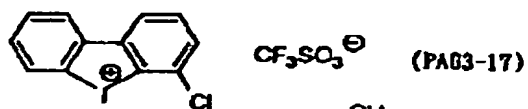
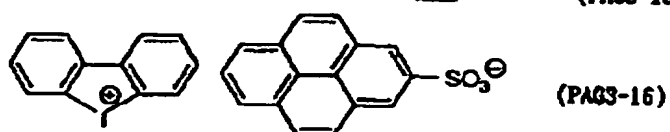
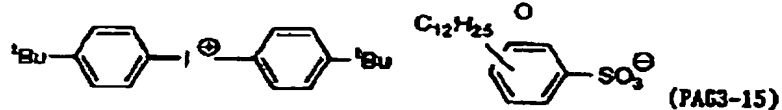
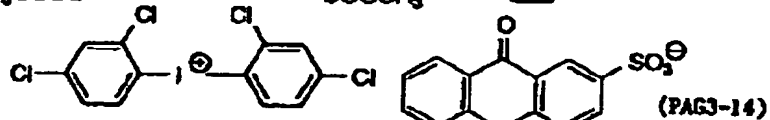
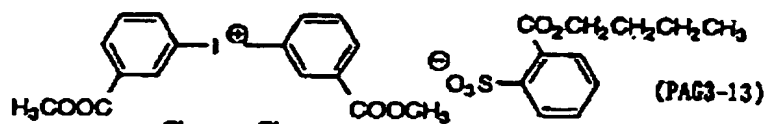
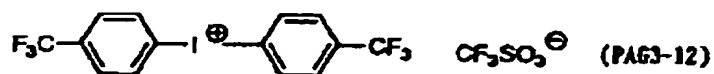
【化10】

【0047】

【化11】

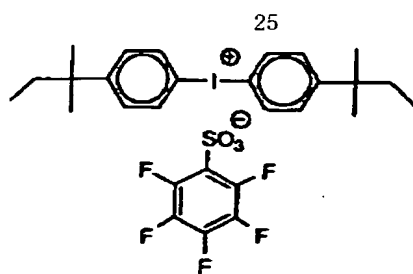
23

24



【0048】

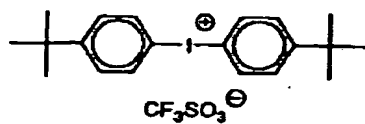
【化12】



(PAG3-22)

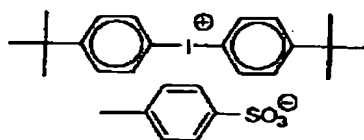
【0049】

【化13】

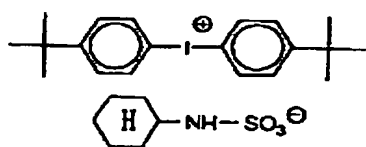


(PAG3-23)

10

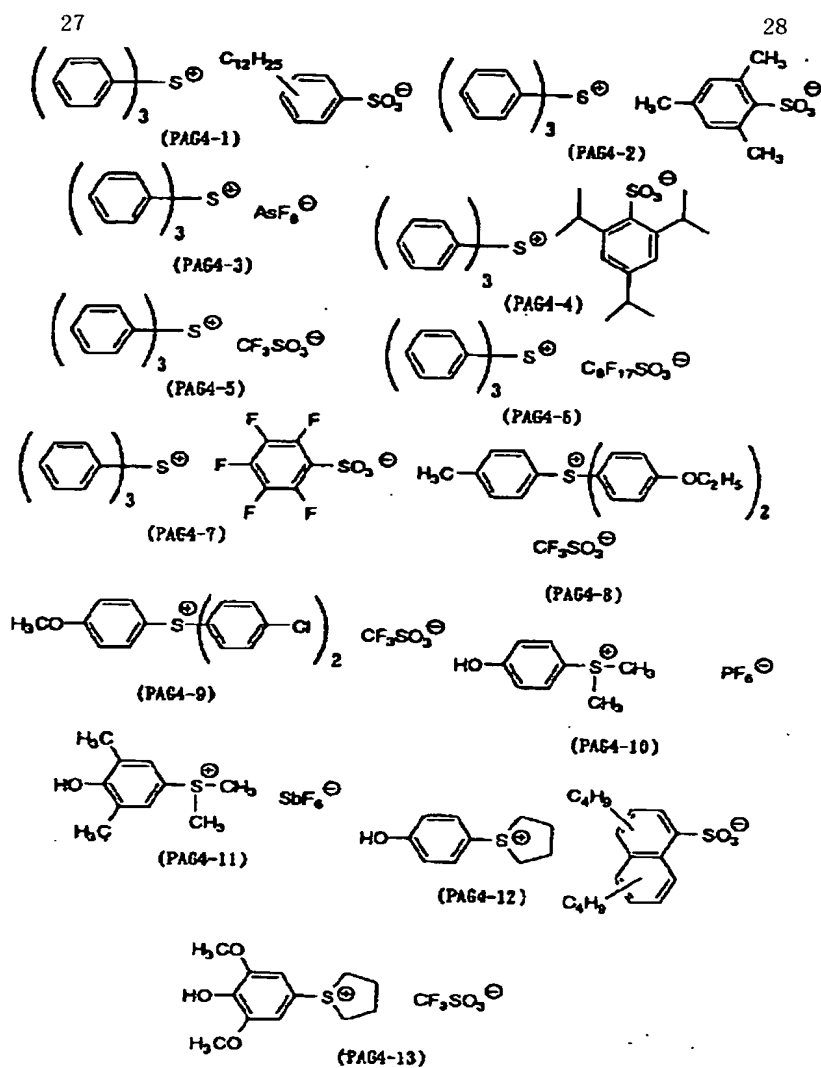


(PAG3-24)

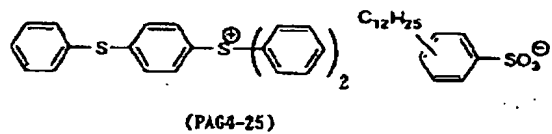
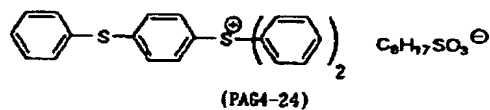
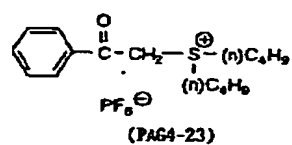
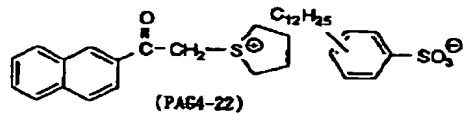
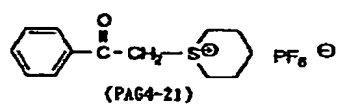
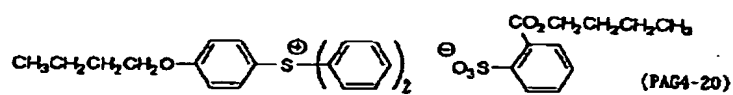
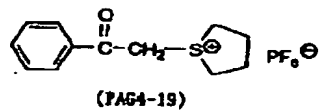
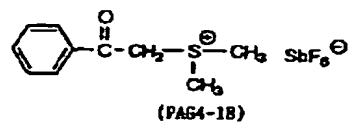
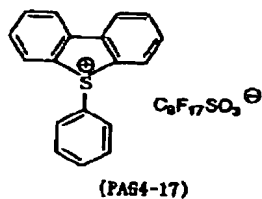
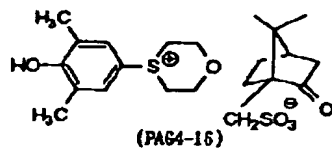
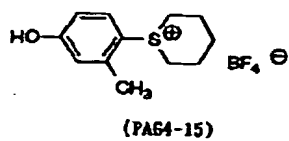


(PAG3-25)

20



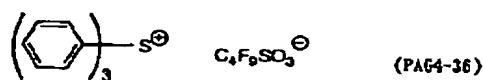
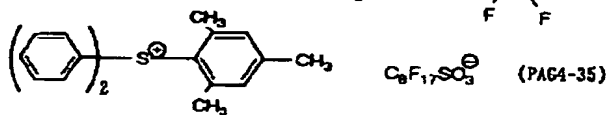
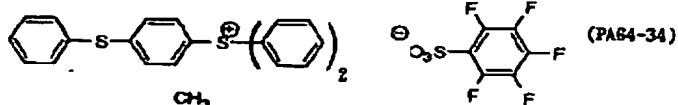
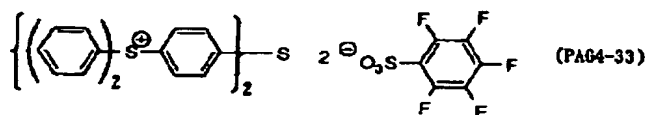
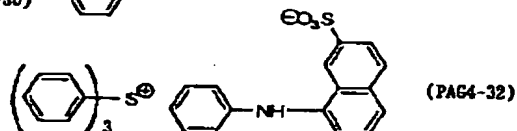
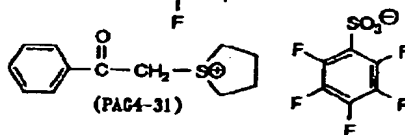
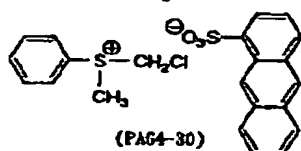
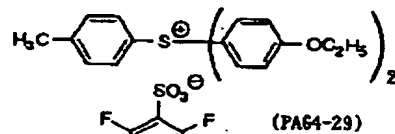
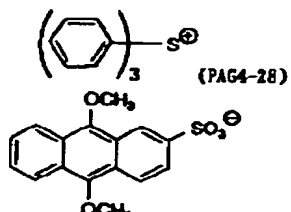
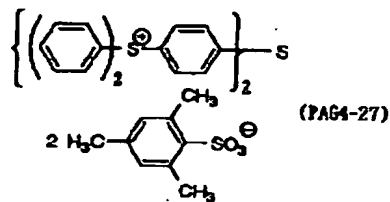
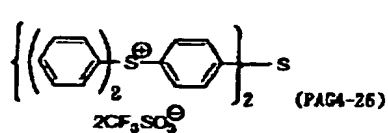
【0050】

Oc1cc(cc1S1CCCC1)[n+]2ccccc2.[PF6-]  
(PAS-14)

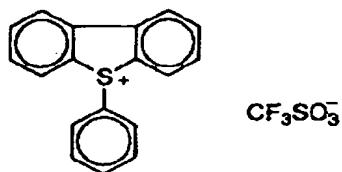


31

32



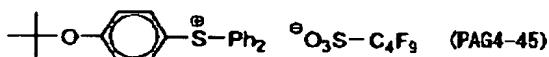
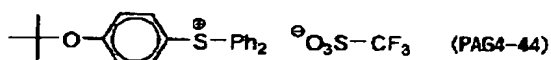
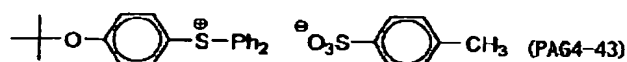
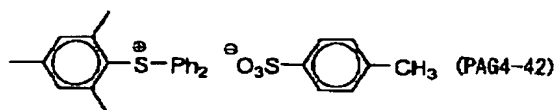
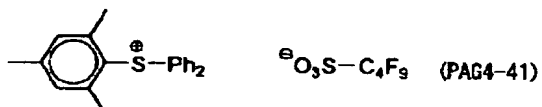
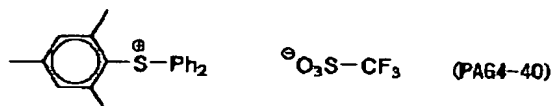
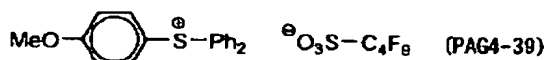
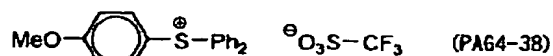
PAG4-37



【0052】

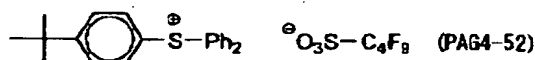
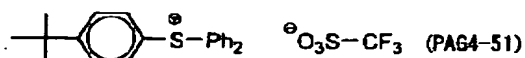
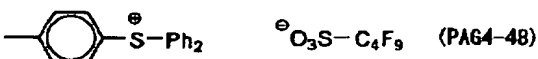
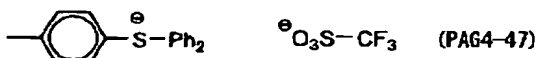
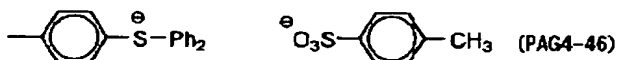
【化16】

33



【0053】

【化17】



34

\*【0054】上記において、Phはフェニル基を表す。  
一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば、米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0055】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0056】

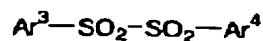
10 【化18】

20

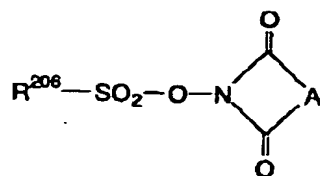
30

40

\*



(PAG5)



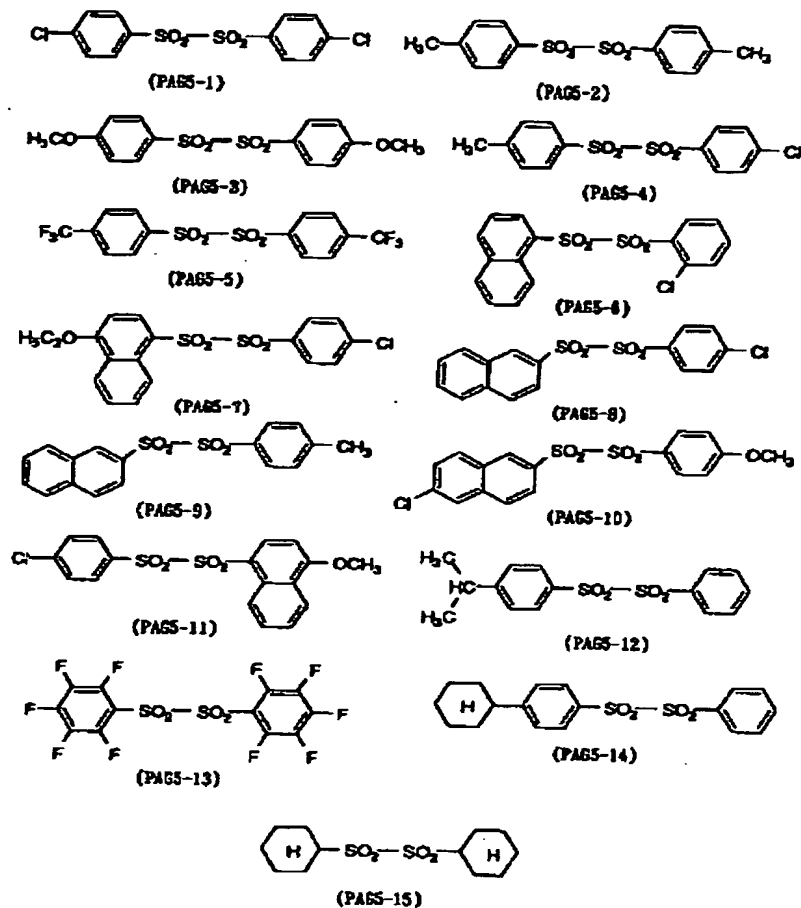
(PAG6)

【0057】式中、 $Ar^3$ 、 $Ar^4$ は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $R^{206}$ は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリ\*

\*ーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

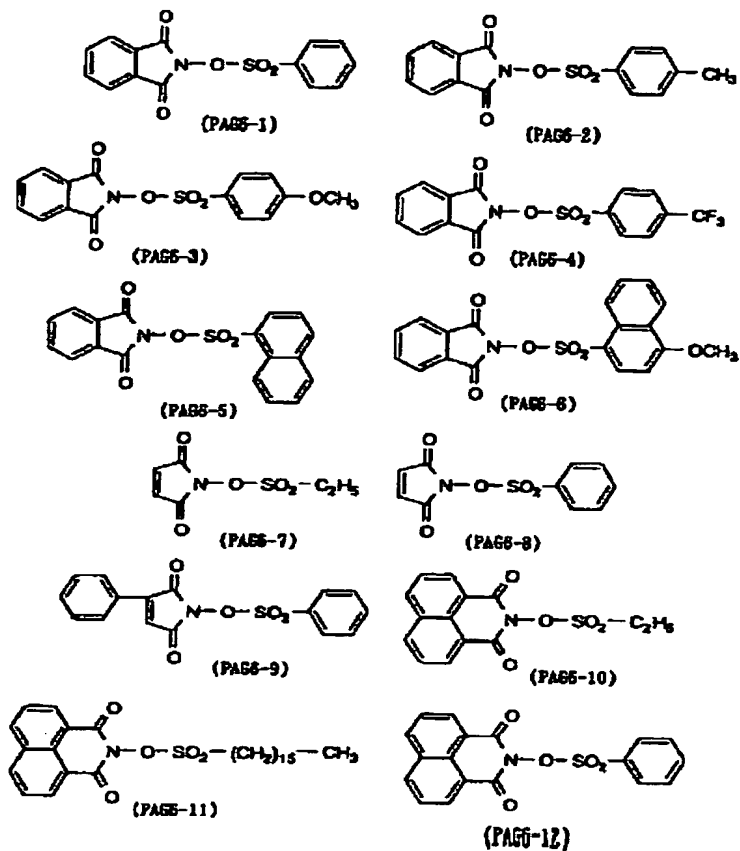
【0058】

【化19】



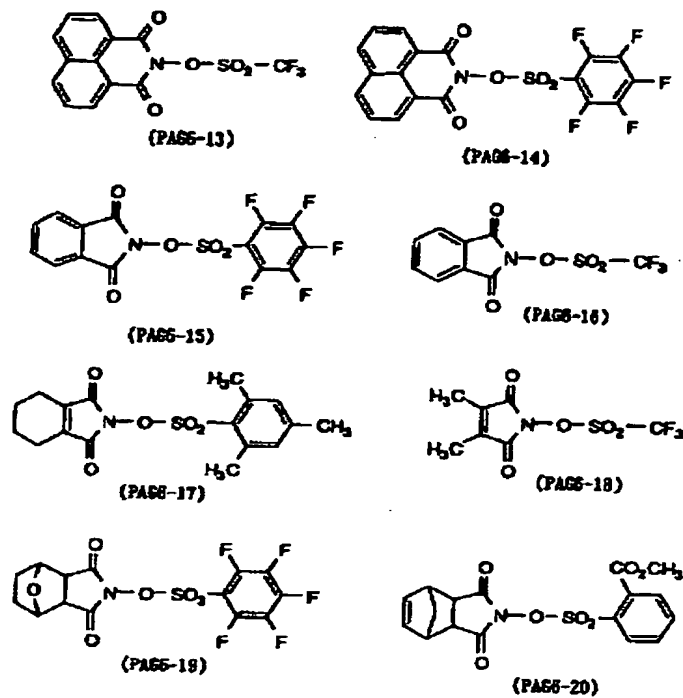
【0059】

【化20】



【0060】

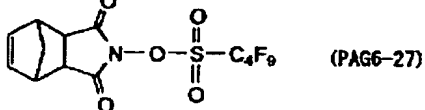
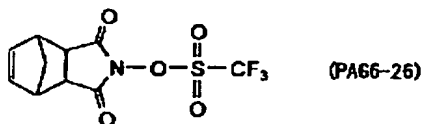
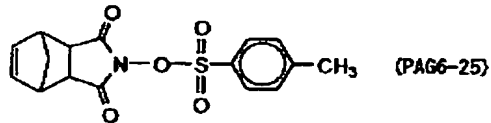
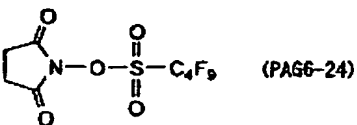
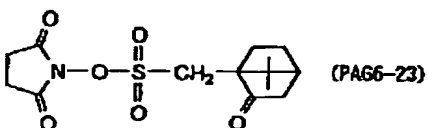
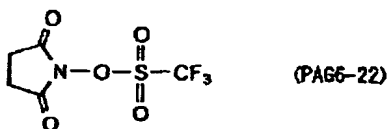
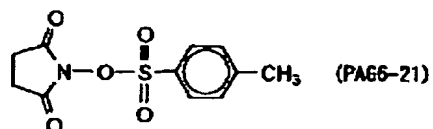
\* \* 【化21】



【0061】

【化22】

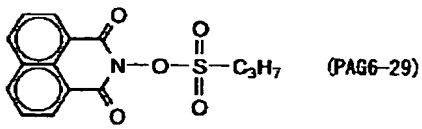
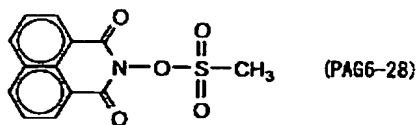
39



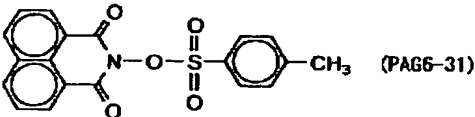
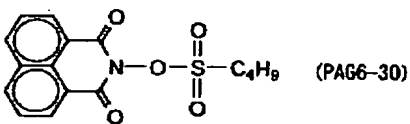
【0062】

【化23】

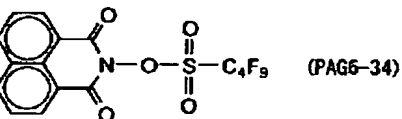
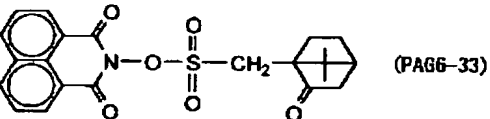
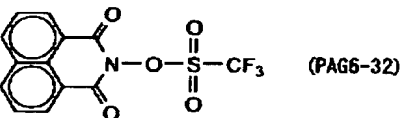
40



10



20

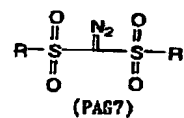


【0063】(4) 下記一般式 (PAG7) で表される

30 ジアゾジスルホン誘導体。

【0064】

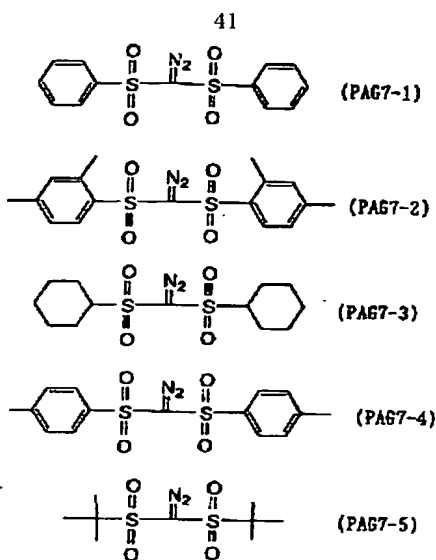
【化24】



【0065】ここでRは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具  
40 体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0066】

【化25】



【0067】更に、特願2000-241457号、特願2000-240060号、特願2000-234733号、特願2000-150217号、特願2000-188077号、特願2000-62378号に記載された光酸発生剤を好適に用いることができる。

【0068】これらの光酸発生剤の添加量は、組成物中の固形分を基準として、通常0.1～30重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.3～20重量%、更に好ましくは0.5～10重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が、0.1重量%より少ないと感度が低くなる傾向になり、また添加量が30重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にバーク）マージンが狭くなり好ましくない。

#### 【0069】〔3〕アルカリ可溶性樹脂

本発明において、KrFエキシマレーザー及び電子線露光用の場合、上記酸分解性樹脂に加え、ポジ型レジスト組成物中に酸分解性基を含有していないアルカリ可溶性樹脂を用いることができ、これにより感度が向上する。上記酸分解基を含有していないアルカリ可溶性樹脂（以下単にアルカリ可溶性樹脂という）は、アルカリに可溶性な樹脂であり、ポリヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂及びこれらの誘導体を好ましくあげることができる。またp-ヒドロキシスチレン単位を含有する共重合樹脂もアルカリ可溶性であれば用いることができる。中でもポリ（p-ヒドロキシスチレン）、ポリ（p-/m-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p-/o-ヒドロキシスチレン）共重合体、ポリ（p-ヒドロキシスチレン/スチレン）共重合体が好ましく用いられる。更にポリ（4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン）、ポリ（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルスチレン）の様なポリ（アルキル置換ヒドロキシスチレン）樹脂、上記樹脂のフェノール性水酸基の一部がアルキル化またはアセチル化された樹脂もアルカリ可溶性であれば好ましく用いられる。

42

【0070】更に、上記樹脂のフェノール核の一部（全フェノール核の30mol%以下）が水素添加されている場合は、樹脂の透明性が向上し、感度、解像力、プロファイルの矩形形成の点で好ましい。アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算分子量（Mw）として、好ましくは、2,000～200,000であり、4,000～50,000がより好ましく、7,000～30,000が特に好ましい。本発明において、上記酸分解性基を含有しないアルカリ可溶性樹脂の組成物中の添加量としては、組成物の固形分の全重量に対して、好ましくは2～60重量%であり、より好ましくは5～30重量%である。

#### 【0071】〔4〕酸分解性溶解阻止化合物

更に、本願の発明には、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する一定の分子量を有し、単一の構造を有する化合物で酸で分解しうる基を導入した、酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が增大する低分子化合物も好適に用いられる。酸の作用により分解しアルカリ現像液に対する溶解性が增大する低分子化合物は、好ましくは分子量が3000以下の一定の分子量を有し、単一の構造を有する化合物に酸で分解しうる基を導入した、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる化合物である。好ましくはその構造中に酸で分解しうる基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。更に好ましくは10個、より好ましくは12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、より好ましくは11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上はなれている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。

【0072】また、酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有してもよいが、好ましくは1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物が好ましい。更に溶解阻止化合物の分子量は3000以下が好ましく、より好ましくは500～3000であり更に好ましくは1000～2500である。酸により分解しうる基としては、好ましくはシリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基などである。さらに好ましくは、第3

級のアシルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0073】〔5〕有機塩基性化合物

本発明の組成物には、更に有機塩基性化合物を添加することができる。本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。有機塩基性化合物を加えることにより、経時での感度変動が改良される。有機塩基性化合物としては、以下で示される構造を有する化合物が挙げられる。

【0074】

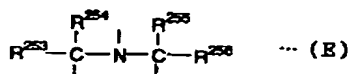
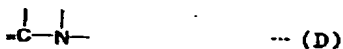
【化26】



【0075】ここで、 $R^{250}$ 、 $R^{251}$ 及び $R^{252}$ は、各々独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $R^{251}$ と $R^{252}$ は互いに結合して環を形成してもよい。

【0076】

【化27】



【0077】(式中、 $R^{253}$ 、 $R^{254}$ 、 $R^{255}$ 及び $R^{256}$ は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基を示す)更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノ

アルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0078】含窒素塩基性化合物の好ましい具体例として、ジシクロヘキシルメチルアミン、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0079】特に好ましい具体例は、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4,4-ジメチルイミダゾリン、ジシクロヘキシルメチルアミン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を行うことができる。中でも、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノ

ピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバゲート、ジシクロヘキシルメチルアミンが好ましい。

【0080】これらの有機塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。有機塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

#### 【0081】〔6〕界面活性剤

本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、本願発明に係わるフッ素系ポリマーに加えて、更に他のフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有してもよい。本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することができる。

【0082】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができる。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル

(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0083】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。上記の他に使用することのできる界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアラルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチ

レンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの他の界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

#### 【0084】〔7〕現像液に対する溶解性を促進させる化合物

現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物を含有することもできる。このような化合物としては、ポリヒドロキシ化合物が挙げられ、好ましくはポリヒドロキシ化合物には、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、フロログルシド、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリ(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンがある。

【0085】本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布するものであり、使用することのできる溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0086】更に、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル等の高沸点溶



剤を混合して使用することができる。

【0087】上記化学増幅型ポジレジスト組成物は精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0088】本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物の現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、ホルムアミドやアセトアミド等のアミド類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリブチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエタノールアンモニウムヒドロキシド、メチルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルメチルジエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルジメチルエタノールアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエタノールアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン等のアルカリ類の水溶液等がある。

【0089】本発明のこのようなポジ型フォトリジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2～1.2μmが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0090】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 $\alpha$ -シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611号記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680号記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631号記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656号記載のカルボン酸基とエポキシ基

と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115号記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509号記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したもの等が挙げられる。また、有機反射防止膜として、ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0091】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光あるいは放射線としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光あるいはX線、電子線等が挙げられ、具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157nm）、X線、電子線等が挙げられる。

【0092】半導体基板上に、本発明の化学増幅型ポジレジスト組成物によりフォトリジスト膜を形成した後、300nm以下の波長の放射線によりパターン露光、加熱処理、現像処理を順次行い、現像後直径で所望より約10nmから150nm大きなコンタクトホールを形成し、基板を120℃～160℃で30秒から120秒加熱することでレジストを熱フローさせることで所望のサイズのコンタクトホール得ることができる。例えば、直径150nmから熱フローにより直径80nmを得ることができる。

【0093】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0094】〔実施例1～8及び比較例1～6〕表2に示す各素材をPGMEA（プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート）700重量部に溶解し、0.1μmのフィルターで濾過してレジスト溶液を作成した。

【0095】上記で得た各レジスト溶液を、スピンコーターを利用して、シリコンウエハー上にDUV-44（Brewer Science社製）60nm成膜した基板上に塗布し、90℃、90秒間ベークを行い、膜厚0.76μmのレジスト膜を得た。

【0096】

【表2】

表 2

実施例および比較例	ポリマー*		光酸発生剤		その他添加剤	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実施例 1	P-1	50	PAG-A1	3.0	Add-A1	0.2
	P-2	50				
実施例 2	P-1	70	PAG-A2	1.5	Add-A2	0.1
	P-20	30	PAG-B1	1.5		
実施例 3	P-7	30	PAG-A1	1.5	Add-A3	0.1
	P-16	70	PAG-B1	1.5		
			PAG-A4	0.1		
実施例 4	P-13	50	PAG-A7	3.0	Add-A1	0.1
	P-6	50	PAG-A4	0.2		
実施例 5	P-9	60	PAG-A1	1.5	Add-A2	0.2
	P-16	40	PAG-B1	1.5		
			PAG-A4	0.1		
実施例 6	P-4	40	PAG-A2	2.0	Add-A3	0.1
	P-11	60	PAG-A3	1.0		
実施例 7	P-8	50	PAG-A1	3.0	Add-A1	0.1
	P-16	50	PAG-A6	0.5	Add-A2	0.1
実施例 8	P-3	50	PAG-A1	3.0	Add-A1	0.1
	P-5	50	PAG-A6	0.5	Add-A2	0.1
比較例 1	P-8	50	PAG-A2	1.5	Add-A2	0.1
	P-13	50	PAG-B1	1.5		
比較例 2	P-16	50	PAG-A1	1.5	Add-A2	0.2
	P-11	50	PAG-B1	1.5		
			PAG-A4	0.1		
比較例 3	P-2	50	PAG-A1	3.0	Add-A1	0.2
	P-9	50				
比較例 4	P-1	50	PAG-A1	3.0	Add-A1	0.1
	P-8	50	PAG-A6	0.5	Add-A2	0.1
比較例 5	P-6	50	PAG-A7	3.0	Add-A1	0.1
	P-16	50	PAG-A4	0.2		
比較例 6	P-13	50	PAG-A1	1.5	Add-A2	0.1
	P-9	50	PAG-B1	1.5		
			PAG-A4	0.1		

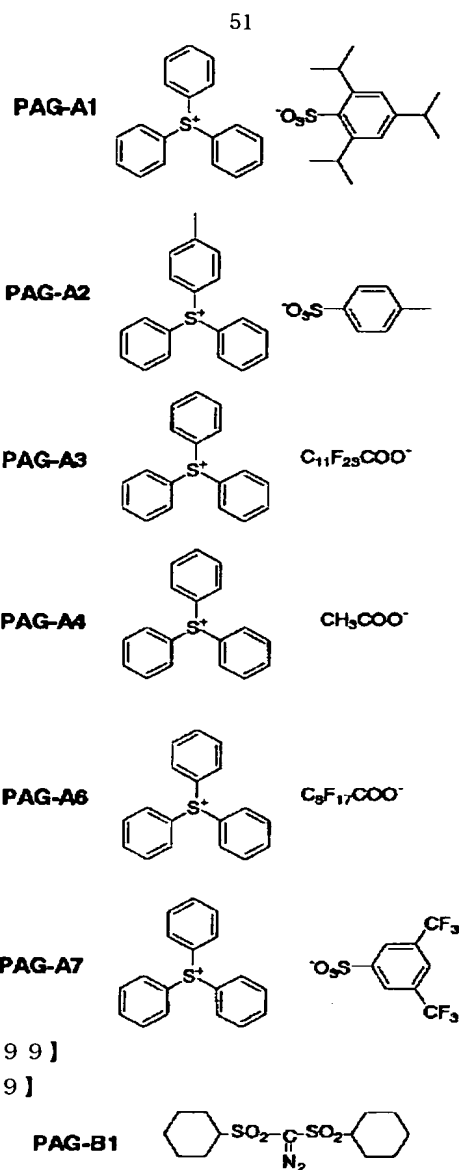
\*ポリマーは明細書中表 1 の酸分解性基ポリマーを示す。

【0097】また、用いた光酸発生剤、含窒素塩基性化合物を以下に示す。樹脂は表 1 における酸分解性樹脂である。

30

【0098】

【化 28】



【0099】

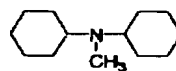
【化29】

【0100】

52

【化30】

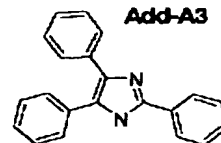
Add-A1



Add-A2



Add-A3



【0101】このレジスト膜に6%のハーフトーンマスクを介し248nmKrFエキシマレーザーステップパー  
(NA=0.55)にてパターン露光を行った。露光後  
10 110℃、90秒間加熱を行い、直ちに0.26Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)  
水溶液で60秒間現像を行い、30秒間水でリンスして乾燥した。このようにして得られたウエハーをホットプレートで90秒間処理を行った(フローベーク処理)。

以降、フローベーク処理時のホットプレートの温度をフローベーク温度と称す。

【0102】フローベーク処理を行わないウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、240nm(マスクサイズ)のマスクサイズの部分が180nm(ファーストターゲットサイズ)になる露光量を最適露光量とした。最適露光量において、ファーストターゲットサイズがフローベーク温度の違いによってどのように寸法が変化するかを計測し、図1のグラフから最適フロー温度(130nmのホールサイズになるフロー温度)とフロー速度を評価した。更に、ファーストターゲットサイズが130nmにフローした時点での断面の形状を走査型電子顕微鏡で観察し、図2に示す $\Delta L_L$ 及び $\Delta L_R$ の長さを測定し、 $(\Delta L_L + \Delta L_R) / 2$ を食い込み量として算出し、フロー後のホール形状の評価とした。食い込み量が小さい方が優れる。

30

評価結果を表3に示す。

【0103】

【表3】

表 3

実施例及び 比較例	フロー前 の形状	最適フロー 温度	フロー速度	フロー後 の形状
実施例 1	◎	138℃	◎	◎
実施例 2	◎	137℃	◎	◎
実施例 3	◎	140℃	○	◎
実施例 4	◎	139℃	◎	○
実施例 5	◎	140℃	○	◎
実施例 6	◎	136℃	◎	◎
実施例 7	◎	138℃	◎	◎
実施例 8	◎	138℃	◎	○
比較例 1	×	135℃	×	×
比較例 2	×	150℃	○	×
比較例 3	×	141℃	×	×
比較例 4	×	133℃	×	○
比較例 5	○	134℃	×	×
比較例 6	×	140℃	×	×

フロー前の形状

側壁角度が基板に対して

- ◎ 88 度以上
- 86 度以上 88 度未満
- ×

フロー速度

- ◎ 10nm/℃未満
- 10nm/℃以上 15nm/℃未満
- ×

フロー後の形状（食い込み量）

- ◎ 20nm 未満
- 20nm 以上 30nm 未満
- ×

#### 【0104】

【発明の効果】本発明により、通常のパターン形成においても十分な解像力を示し矩形プロファイルを形成でき、かつ、適切なフローベーク温度のみでパターン寸法を小さくすることが可能であり、フローベーク速度も適切で、フロー後の形状が良好であり、フロー量が制御し易いレジスト材料が提供できる。

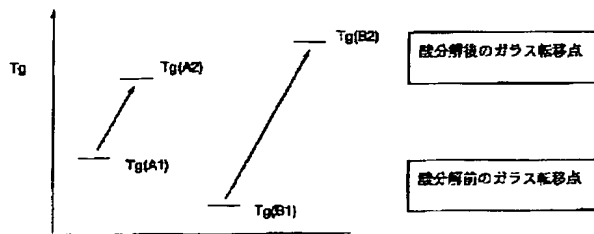
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明で併用される樹脂 A 及び B の酸分解性前後でのガラス転移点の関係を示すグラフである。

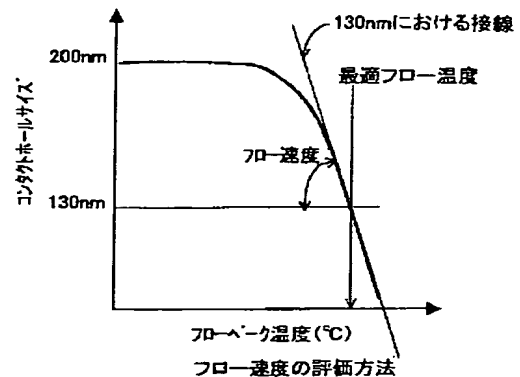
【図 2】フロー速度及び最適フロー温度を算出するためのコンタクトホールサイズ（nm）とフローベーク温度（℃）との関係を示すグラフである。

【図 3】フロー後のホール形状の評価としての食い込み量を算出するためのレジストにおける測定箇所  $\Delta L_L$  及び  $\Delta L_R$  を示す模式図である。

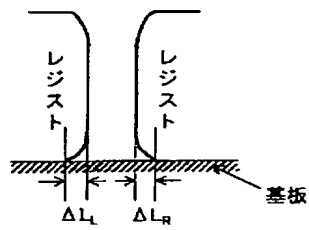
【図 1】



【図 2】



【図3】



フロー後の形状(食い込み量)  $= (\Delta L_L + \Delta L_R) / 2$

フロー後のホール断面形状の評価方法

フロントページの続き

(72)発明者 山中 司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA10 AB16 AC04  
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00  
FA17 FA29  
2H096 AA25 BA11 EA03 EA04 GA08  
HA01  
4J002 BC10W BC10X BC12W BC12X  
EB006 EB016 EN136 EQ016  
ES006 EU186 EV216 EV256  
EV296 EW176 EY006 EZ006  
FD310 GP03 HA05  
5F046 LA13 LA18